



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 911 432 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
28.04.1999 Patentblatt 1999/17

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **D01F 6/12, D01F 6/32,  
D01F 1/10, C25B 13/08,  
H01M 2/16**

(21) Anmeldenummer: **98119738.7**

(22) Anmeldetag: **21.10.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **21.10.1997 DE 19746404**

(71) Anmelder:  
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Friedrich, Holger, Dr.  
67240 Bobenheim-Roxheim (DE)**  
• **Bröckel, Ulrich, Dr.  
67251 Freinsheim (DE)**

• **Schläfer, Dieter, Dr.  
67071 Ludwigshafen (DE)**  
• **Hoppe, Klaus-Dieter, Dr.  
67157 Wachenheim (DE)**  
• **Hecky, Kurt  
67378 Zeiskam (DE)**  
• **Palm, Peter  
67229 Gerolsheim (DE)**

(74) Vertreter:  
**Isenbruck, Günter, Dr. et al  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-  
Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Kompositfasern und Diaphragmen**

(57) Kompositfasern werden hergestellt durch

- (a) Vermischen einer PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion oder eines PTFE- oder PTFE-Copolymer-Pulvers mit einem feinteiligen anorganischen Material und einem faserbildenden Material,  
(b) Erhitzen des erhaltenen Gemisches unter Scherung auf eine Temperatur, bei der das PTFE oder PTFE-Copolymer unter Scherung fließfähig ist, aber keine Zersetzung zeigt, unter Entfernung des Dispergiermittels, sofern eine PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion eingesetzt wird,  
(c) Abkühlen des Gemisches auf eine Temperatur unterhalb von 70°C,  
(d) Scheren des Gemisches unter Mischen bei einer Temperatur unterhalb von 70°C zur Bildung der Kompositfasern.

Die Kompositfasern können zur Herstellung von Diaphragmen eingesetzt werden.

EP 0 911 432 A2

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kompositfasern und Diaphragmen, wie sie beispielsweise bei der Chloralkali-Elektrolyse Verwendung finden.

- 5 [0002] Neben dem Quecksilber-Verfahren besitzt das Diaphragma-Verfahren zur Herstellung von Natronlauge und Chlor aus Natriumchlorid eine große Bedeutung. Im Diaphragma-Verfahren werden ein Anoden- und Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma getrennt. Eine wäßrige Natriumchloridlösung fließt vom Anodenraum durch das Diaphragma in den Kathodenraum, wo Wasserstoff an einer Stahlkathode entsteht, während sich ein Katholyt mit einem Gehalt an Natronlauge und Natriumchlorid ergibt. Das an der Anode entwickelte Chlor wird gasförmig gewonnen.
- 10 Moderne Diaphragmazellen arbeiten mit justierbaren, aktivierten Titananoden und mit durch Kunststofffasern verdichteten Diaphragmen, die zunehmend anstelle der bislang verwendeten Asbestdiaphragmen eingesetzt werden.

[0003] Die Diaphragmen bestehen dabei aus einem Grundgerüst aus organischen Polymerfasern, in das anorganische Materialien eingearbeitet sind. Verschiedene Verfahren zur Herstellung derartiger Diaphragmen oder der zur Herstellung der Diaphragmen eingesetzten Kompositmaterialien sind bekannt.

- 15 [0004] In der US 4,680,101 ist ein Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen beschrieben, bei dem eine Dispersion von Polytetrafluorethylen (PTFE)-Fibrillen, Polypropylenfasern und einem perfluorierten Ionenaustauschermaterial in Wasser vermischt und auf eine perforierte Stahlplattenkathode aufgebracht wird, die mit einem Zellulosefilterpapier belegt ist. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile wird das Diaphragma bei einer Temperatur von 120°C bis 130°C getrocknet und nach dem Abkühlen mit einer Lösung von teilhydrolysiertem Siliziumalkoxid und Zirkoniumalkoxid imprägniert.
- 20 Sodann wird das Diaphragma wiederum getrocknet.

- [0005] In der EP-B-0 196 317 ist ein Verfahren zur Herstellung von Faserverbundmaterialien beschrieben, bei dem eine PTFE-Dispersion mit Zirkoniumdioxid und Kochsalz in einer Kugelmühle gemischt und erhitzt wird, wobei das Dispergiermittel zunächst entweicht. Nach dem Vermischen wird das erhaltene Produkt von den eingesetzten Kugeln abgetrennt. Es werden unregelmäßig geformte, teilweise verzweigte Fasern erhalten, die aus einem Komposit aus dem
- 25 eingesetzten PTFE und dem feinteiligen Zirkoniumdioxid bestehen. Der zweite anorganische Stoff, das Kochsalz, dient als Hilfsmittel zur Faserbildung und kann vor oder bei der nachfolgenden Anwendung durch die Sole herausgelöst werden. Aus den erhaltenen Fasern kann sodann ein Diaphragma hergestellt werden. Die nach den bekannten Verfahren erhaltenen Diaphragmen zeigen nicht immer den gewünschten hohen Strömungswiderstand, der ein Rückvermischen der bei der Elektrolyse erhaltenen Natronlauge verhindert. Die erhaltenen Diaphragmen sind somit nicht für alle
- 30 Anwendungen von ausreichender Qualität.

[0006] Für die Herstellung von Fasern, aus denen Diaphragmen für die Chloralkalielektrolyse gewonnen werden sollen, eignen sich nicht alle der vorstehend beschriebenen Verfahrensvarianten. Für die Herstellung von Diaphragmen, die in der Chloralkalielektrolyse eingesetzt werden sollen, kann nicht jede verzweigte Faser eingesetzt werden. Die aus der Faser erhaltenen Diaphragmen weisen nicht immer einen geforderten definierten Strömungswiderstand auf.

- 35 [0007] Der Strömungswiderstand der Diaphragmen bestimmt den Durchfluß der Sole durch das Diaphragma. Der Durchfluß hängt zudem vom Druck, mit dem die Sole durch das Diaphragma gedrückt wird, ab. Der Druck wird in der Praxis über den Höhenunterschied des Standes der zulaufenden Sole und des ablaufenden Katholyten reguliert. Geeignete Werte liegen z.B. zwischen 20 und 70 cm Flüssigkeitssäule. Dieser Durchfluß wirkt sich wiederum direkt auf die Konzentration der produzierten Lauge aus. Zudem hängt der optimale Durchfluß von der angelegten Stromdichte
- 40 ab. Die Konzentration der erhaltenen Lauge sollte im Bereich von 100 bis 150 g/l liegen. Dazu arbeitet man in der Praxis beispielsweise mit Durchflußgeschwindigkeiten von 20-30 l/m<sup>2</sup>h und Stromdichten von 2 bis 2,5 kA/m<sup>2</sup>.

- [0008] Der Einsatz einer Kugelmühle bei der Herstellung der Fasern führt zu Problemen durch unvollständige Entfernung des in der Dispersion enthaltenen Wassers. Die unvollständige Entfernung des Wassers kann zu einem Rosten der eingesetzten Stahlkugeln führen, wobei sich auf den durch den Rost aufgerauhten Oberflächen der Stahlkugeln
- 45 PTFE festsetzt, wodurch keine ausreichende Faserbildung erreicht wird. Um dieses Problem zu umgehen, müssen das Vermischen und Trocknen der Ausgangsstoffe in anderen Vorrichtungen durchgeführt werden. Hierdurch wird das Verfahren aufwendig. Zudem müssen am Ende des Mahlverfahrens in der Kugelmühle die eingesetzten Kugeln wieder abgetrennt werden, um die Fasern zu gewinnen. Dieser Abtrennschritt ist aufwendig. Er kann beispielsweise durch Sieben erfolgen.

- 50 [0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von solchen Kompositfasern, die die Herstellung von Diaphragmen mit einem definierten Strömungswiderstand erlauben, so daß die technischen Anforderungen in einer Chloralkalielektrolysezelle erfüllt werden.

[0010] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Kompositfasern durch

- 55 (a) Vermischen einer PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion oder eines PTFE- oder PTFE-Copolymer-Pulvers mit einem feinteiligen anorganischen Material und einem faserbildenden Material,
- (b) Erhitzen des erhaltenen Gemisches unter Scherung auf eine Temperatur, bei der das PTFE- oder PTFE-Copolymer unter Scherung fließfähig ist, aber keine Zersetzung zeigt, unter Entfernung des Dispergiermittels, sofern

eine PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion eingesetzt wird,

(c) Abkühlen des Gemisches auf eine Temperatur unterhalb von 70°C,

(d) Scheren des Gemisches unter Mischen bei einer Temperatur unterhalb von 70°C zur Bildung der Kompositfasern.

5

[0011] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß durch Scheren des Gemisches aus PTFE- oder PTFE-Copolymer, feinteiligem anorganischem Material und faserbildendem Material insbesondere bei einer Temperatur von weniger als 70°C Fasern erhalten werden, die die Herstellung verbesserter Diaphragmen mit einem definierten Strömungswiderstand erlauben.

10

[0012] Vorzugsweise wird das Erhitzen in Schritt (b) auf eine Temperatur von mehr als 70°C, besonders bevorzugt mehr als 100°C, insbesondere 130-180°C durchgeführt. Dabei bilden sich bereits grobe, starke verklumpte Faserknäuel. Das Abkühlen in Schritt (c) und das Scheren in Schritt (d) erfolgen vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20-60°C. Beim Arbeiten bei einer tieferen Temperatur in Schritt (d) werden das Mischen und Scheren aufgrund der höheren Steifigkeit des Materials erschwert. In diesem Schritt erfolgt eine Zerkleinerung des Materials und eine Separierung zu frei fließenden Fasern.

15

[0013] Es wurde zudem erfindungsgemäß gefunden, daß das Scheren des Gemisches in Schritt (d) vorteilhaft in Mischern bei einer Froude-Zahl von mehr als 1 durchgeführt wird. Dazu müssen in diesem Schritt Mischer eingesetzt werden, die eine Froude-Zahl von mehr als 1 aufweisen. In diesem Fall kann auf das Abkühlen in Schritt (c) bzw. (d) verzichtet werden.

20

[0014] Die Froude-Zahl stellt ein Maß für die Intensität des Mischens dar und ist definiert als Froudezahl  $Fr = r^2/g$  mit  $\dot{u}=2 \cdot f$ ;  $f$ = Frequenz,  $r$ = Radius,  $g$ =Schwerkraft. Die Frequenz wird aus der Drehzahl der Mischwerkzeuge bestimmt. Der Radius ist der größte Abstand zwischen Mischwerkzeug und Welle.

25

[0015] Beispiele geeigneter Mischer sind Eirichmischer, Ringtromgmischer, Ringschichtmischer, DRAIS-Mischer. Auch die Verwendung eines Lödige-Mischers, der mit zusätzlichen Zerkhakern ausgerüstet ist, wodurch Froude-Zahlen von mehr als 1 erreicht werden können, ist möglich. Besonders bevorzugt wird als Intensivmischer ein Eirichmischer eingesetzt, der dadurch charakterisiert ist, daß er einen rotierenden Mischbehälter und ein wahlweise gleich- oder gegenläufig rotierendes Mischwerkzeug (Wirbler) besitzt. Das Mischwerkzeug kann eine sehr hohe Drehzahl von mehr als 2000 U/min erreichen. Bei den Mischwerkzeugen handelt es sich dabei um quirl- oder rührerähnliche Werkzeuge, die vielfältige geometrische Formen haben können und für eine gute Durchmischung und den Eintrag einer hohen Mischenergie sorgen. Durch einen Wandschaber wird dabei verhindert, daß Material an der Wand anbäckt. Eirich-Intensivmischer sind von der Maschinenfabrik Gustav Eirich in Hardheim, Deutschland erhältlich.

30

[0016] Das Verfahren kann vorzugsweise auch in einem beheizbaren Vakuummischer durchgeführt werden. Vakuummischer gibt es z.B. von Eirich. Diese Mischer arbeiten nach dem sog. EVACTHERM®-Verfahren (von Eirich).

35

[0017] Das Erwärmen des Mischgutes erfolgt in diesen Mischern mit Dampf bzw. mit Heißdampf, der direkt auf das Mischgut geleitet wird und durch die Mantelheizung des Mixers. Die Temperatur des Mantels, der ebenfalls mit Dampf beheizt wird, kann über Druck bzw. Unterdruck gesteuert werden. Der besondere Vorteil dieser Mischer ist die Möglichkeit zum schnellen Abkühlen des Inhaltes. Durch Eindüsen von Wasser und anschließendes Evakuieren kann der Mischerinhalt auf die gewünschte Temperatur (< 70°C) abgekühlt werden.

40

[0018] Die Erfindung betrifft auch den Einsatz derartiger Mischer mit einer Froude-Zahl von mehr als 1 bei der Herstellung der Kompositfasern.

[0019] Übliche Mischer, wie Brabendermischer, Banburrymischer und Houbartmischer oder Kugelmöhlen erreichen keine Froude-Zahl von mehr als 1. Kugelmöhlen weisen insbesondere noch die eingangs erwähnten Nachteile auf.

45

[0020] Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Fasern erhalten, die trocken und frei fließend sind. Dies wird insbesondere durch Verwendung der Intensivmischer in Schritt (d) erreicht. Besonders bevorzugt werden die genannten Intensivmischer auch in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt. Insbesondere werden alle Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens im gleichen Intensivmischer durchgeführt, so daß ein Umfüllen während des Verfahrens entfällt. Die erhaltenen Fasern, die trocken und frei fließend sind, können einfach aus dem Mischer entfernt werden. Im Unterschied zu Kugelmöhlen entfällt zudem das aufwendige Abtrennen der Kugeln von den Fasern. Durch die mehrstufige Gestaltung des Verfahrens, insbesondere Trocknung und Faserbildung bei hohen Temperaturen und Faserzerkleinerung bei niedrigeren Temperaturen, kann auf die Eigenschaften der Fasern gezielt Einfluß genommen werden, wodurch es möglich ist, den Strömungswiderstand der daraus hergestellten Diaphragmen einstellen zu können.

50

[0021] Die PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion in Schritt (a) wird vorzugsweise als wäßrige Dispersion eingesetzt. Nach dem Vermischen mit dem feinteiligen anorganischen Material und dem faserbildenden Material wird in Schritt (b) durch das Erhitzen das Dispergiermittel, vorzugsweise Wasser, entfernt und durch die Scherung die Faserbildung eingeleitet. Nach dem Abkühlen des Gemisches in Schritt (c) erfolgt in Schritt (d) die Fertigstellung der Fasern durch Zerkleinerung, wodurch das frei-fließende erfindungsgemäße Fasermaterial erhalten wird.

55

[0022] Als faserbildendes Material wird vorzugsweise ein Alkali- oder Erdalkalisalz eingesetzt. Vorzugweise handelt

es sich dabei um Alkali- oder Erdalkalihalogenide. Besonders bevorzugt werden Kochsalz (Natriumchlorid), Magnesiumchlorid, Calciumchlorid oder auch Natriumcarbonat, speziell wird Natriumchlorid eingesetzt. Die Teilchengröße sollte vorzugsweise zu 90% (bezogen auf das Gewicht) weniger als 300 µm, bevorzugt weniger als 200 µm, besonders bevorzugt weniger als 100 µm betragen. Eine typische bevorzugte Teilchengrößenverteilung ist wie folgt: 10% < 5 µm, 50% < 40 µm, 90% < 80 µm.

[0023] Als feinteiliges anorganisches Material kann ein anorganisches Material eingesetzt werden, das bei den Bedingungen der Chloralkalielektrolyse chemisch beständig ist. Es muß somit gegen starke Laugen, Säuren und oxidierende Medien, wie Chlor, beständig sein. Vorzugsweise werden als feinteiliges anorganisches Material Oxide, Carbide, Boride, Silizide, Sulfide, Nitride oder Silikate wie  $ZrSiO_4$  oder Alumosilikate oder Aluminate, ausgenommen Asbest, eingesetzt, insbesondere Übergangsmetalloxide. Das Material sollte in sauren und alkalischen wäßrigen Medien stabil sein. Besonders bevorzugt wird Zirkoniumoxid eingesetzt. Die mittlere Teilchengröße des feinteiligen anorganischen Materials beträgt dabei vorzugsweise weniger als 100 µm, besonders bevorzugt weniger als 40 µm, insbesondere weniger als 10 µm. Eine bevorzugte Teilchengrößenverteilung sieht wie folgt aus:

10% < 0,5 µm  
50% < 1,2 µm  
90% < 5,7 µm

[0024] Eine weitere bevorzugte Verteilung ist wie folgt:

10% < 0,63 µm  
50% < 1,74 µm  
90% < 10,18 µm

[0025] Die PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion wird durch Dispergieren von PTFE- oder PTFE-Copolymer, vorzugsweise in Wasser, unter Verwendung eines Dispergiermittels, insbesondere eines nicht- ionischen Tensides in einer Menge von 1-10 Gew.-%, bezogen auf das PTFE- oder PTFE-Copolymer eingesetzt.

[0026] Bevorzugte Dispersionen werden durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Der Feststoffgehalt beträgt vorzugsweise 30 bis 80%, besonders bevorzugt 50 bis 70%. Die Viskosität der Dispersion beträgt bei einem Schergefälle von 4000/s vorzugsweise 7 bis 13 mPas. Die Teilchengröße beträgt vorzugsweise 100 bis 500 nm, besonders bevorzugt 150 bis 300 nm.

[0027] Bevorzugte Dispersionen weisen folgende Eigenschaften auf:

Feststoffgehalt	%	ASTM D 4441	60	35	58	55
Emulgator			nicht ionisch	ionisch	nicht ionisch	nicht ionisch
Emulgatormenge bezogen auf Festkörper	%	ASTM D 4441	5	4	5	10
PH-Wert	-	ASTM D 4441	8,5	10	8,5	8,5
Viskosität	mPa · s	DIN 54 453 D=4000s <sup>-1</sup>	9	3	10	15
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	Aräometer	1,5	1,25	1,5	1,4
Mittlere Teilchengröße	nm	Lasermethode	180	180	250	250

[0028] Erfindungsgemäß einsetzbare PTFE- oder PTFE-Copolymer-Pulver weisen vorzugsweise Schüttdichten von 300 bis 1000 kg/m<sup>3</sup>, besonders bevorzugt 400 bis 600 kg/m<sup>3</sup> auf. Die mittlere Teilchengröße beträgt vorzugsweise 20 bis 1000 µm, besonders bevorzugt 250 bis 700 µm. Die Pulver sind vorzugsweise gut rieselfähig, insbesondere Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 500 µm und einer Schüttdichte von etwa 500 kg/m<sup>3</sup>. Die PTFE- oder PTFE-Copolymer-Pulver können vor dem Einsatz in einem Dispergiermittel dispergiert werden.

[0029] Es kann mitunter vorteilhaft sein, den Feststoffgehalt der verwendeten PTFE-Dispersion noch durch Zugabe von Wasser zu verringern, um eine gewünschte Konzentration einzustellen. Eine Voraussage, welche Wassermengen sinnvoll sind, ist nicht möglich, sondern sollte im Einzelfall angepaßt werden (z.B. 2-30%, spezieller 5 - 10% bei der Verwendung einer ca. 60%igen Dispersion).

[0030] Die PTFE- oder PTFE-Copolymer-Pulver können auch eingesetzt werden, ohne daß si vorher in einem Dispergiermittel dispergiert werden. Dies hat den Vorteil, daß kein Dispergiermittel entfernt werden muß. Bevorzugt wird den Pulvern aber dabei trotzdem ein Tensid in einer Menge von 1 - 15% bezogen auf das PTFE-Gewicht zugesetzt. Die Zugabe des Tensides kann vor, während oder nach dem Vermischen der Komponenten in Verfahrensschritt (a) erfolgen, in jedem Fall aber vor dem Aufheizen [Verfahrensschritt (b)]. Als Tenside werden bevorzugt nichtionische Tenside eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich um Verbindungen auf Basis von Oxoalkoholen oder Fettalkoholen mit 10 - 18 C-Atomen, Alkylphenolen, Fettsäuren oder Fettsäureamiden, die alle Polyethylenoxidreste mit 3 - 20 Ethylenoxideinheiten enthalten, oder um Tenside auf Basis von Ölsäurealkoxylat, Fettalkoholalkoxylat, Fettsäurealkoxylat oder Alkylphenolalkoxylat. Besonders bevorzugt werden Tenside auf Basis von Alkylphenolen mit Polyethylenoxidresten eingesetzt, die 6 bis 20 Ethylenoxideinheiten enthalten (z.B. Lutensol® AP6 von BASF).

[0031] Als PTFE können auch modifizierte PTFE-Sorten eingesetzt werden. Dabei handelt es sich um PTFE, welches kleine Mengen an geeigneten Comonomeren enthält. Comonomere können sein: Hexafluorpropylen, Perfluor(propylvinylether), Ethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylidenfluorid. Vorzugsweise werden perfluorierte Comonomere eingesetzt.

[0032] Modifizierte PTFE-Pulver werden z.B. von Dyneon unter der Bezeichnung Hostafion® TFM angeboten. Sie enthalten < 1% eines Comonomeren.

[0033] PTFE-Copolymere können auch größere Anteile an Comonomeren enthalten, z.B. 7-8 mol-%. Neben dem bevorzugten Hexafluorpropylen (FEP) und Perfluorpropylvinylether (PFA) sind auch in US 5,192,473 geeignete Comonomere angegeben.

[0034] Das Gewichtsverhältnis von PTFE- oder PTFE-Copolymer zu feinteiligem anorganischem Material, ohne faserbildendes Material, beträgt vorzugsweise 0,2 bis 0,6; besonders bevorzugt 0,25 bis 0,5; insbesondere 0,28 bis 0,43.

[0035] Nachstehend wird eine bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform dargestellt:

[0036] Das feinteilige anorganische Material und das faserbildende Material werden im Eichrührmischer vorgelegt und kurz durchmischt. Anschließend läßt man den Zylinder des Mixers rotieren, schaltet den Wirtler ein und gibt nun die PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion zu. Es ist möglich, die Komponenten in jeder beliebigen Reihenfolge zuzugeben. Dabei sollte der Wirtler eingeschaltet sein, um eine intensive Durchmischung zu bewirken.

[0037] Anschließend wird die Wirtlerdrehzahl auf einen geeigneten Wert eingestellt (z.B. 450 Upm), oder man schaltet den Wirtler aus und läßt den Mischbehälter bei niedrigen Drehzahlen von vorzugsweise maximal 100 U/min rotieren und heizt das Gemisch auf die gewünschte Temperatur auf. Der Temperaturbereich bei der Faserbildung richtet sich nach dem eingesetzten Material. In der Regel beträgt die Temperatur mehr als 70°C und liegt beispielsweise im Bereich von 80-200°C. In diesem Verfahrensschritt wird das in der Dispersion enthaltene Wasser entfernt, so daß bei Temperaturen unterhalb von 100°C bei vermindertem Druck gearbeitet werden sollte. Auch bei höheren Temperaturen kann unter vermindertem Druck gearbeitet werden, um das Entfernen des Wassers bzw. des Dispergiermittels zu beschleunigen.

[0038] Die Dauer des Aufheizens beträgt vorzugsweise 0,25 bis 2 Stunden. Sie hängt von der Konstruktion und Größe des Mixers sowie der Art der Heizung ab und kann bei geringerer Heizleistung auch mehr als 2 Stunden betragen. In der Praxis sind Werte bis zu 6 Stunden unkritisch. Es kann beispielsweise über eine Wandheizung oder durch Eintragen von Heißdampf (überhitzter Dampf) aufgeheizt werden.

[0039] Nach Erreichen der gewünschten Temperatur ist die Faserbildung in der Regel weitgehend abgeschlossen. Es kann noch für weitere 5 bis 240 min bei dieser Temperatur gemischt werden.

[0040] Danach läßt man dem Mischinhalt wieder abkühlen. Dies geschieht am einfachsten durch Stehenlassen, das heißt ohne weiteres Durchmischen. Während des Abkühlens kann aber auch weiter gemischt werden oder zum schnelleren Abkühlen ein Kühlmittel wie kalte Luft eingeblasen oder Wasser eingedüst und nachfolgend evakuiert werden.

[0041] Nach Erreichen der Temperatur unterhalb von 70°C, vorzugsweise 20 bis 60°C wird der Wirtler eingeschaltet, wobei das verklumpte Fasermaterial zerkleinert wird. Die Drehzahl des Wirtlers wird vorzugsweise auf einen Wert in Bereich von 300 bis 2500 U/min eingestellt. Die Mischzeit beträgt vorzugsweise 10 sec bis 60 min. Die Drehzahl und die Zeit des Mischens richten sich nach dem gewünschten Zerkleinerungsgrad. In der Regel reichen Mischzeiten von 1 bis 1,5 min bei einer Drehzahl von 2500 U/min oder 1 bis 5 min bei einer Drehzahl von 450 U/min aus.

[0042] Danach kann das frei fallende Fasermaterial auf einfache Weise ausgetragen werden.

[0043] Bei den erhaltenen Kompositfasern handelt es sich um ein trockenes, frei-fließendes, feinteiliges Material. Die Fasern sind fibrillenähnlich, anisotrop und von unregelmäßiger Morphologie. Die Farbe richtet sich nach dem eingesetzten anorganischen Material und dem PTFE- oder PTFE-Copolymer-Polymer. Jede einzelne Faser kann verzweigt oder nicht verzweigt sein. Das anorganische Material ist gleichmäßig über die gesamte Faser verteilt und innig mit dem PTFE- oder PTFE-Copolymer als polymerem Bindemittel vermischt, so daß es ohne Zerstörung der Faser nicht abgetrennt werden kann. Zudem befindet sich feinteiliges anorganisches Material an der Oberfläche der Faser.

[0044] Die erfindungsgemäß herstellbaren oder hergestellten Kompositfasern sind zur Herstellung von Diaphragmen,

insbesondere für die Chloralkalielektrolyse, verwendbar.

[0045] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Diaphragmen durch

(A) Herstellen von Kompositfasern gemäß einem der vorstehenden Verfahren,

(B) Eintragen der Kompositfasern in eine Lösung, die Wasser und ein Dichtungsmittel zur Erhöhung der Viskosität enthält,

(C) Absaugen des Gemisches aus (B) über eine poröse Unterlage unter Ablagerung der Kompositfasern auf der porösen Unterlage,

(D) Trocknen der beschichteten porösen Unterlage aus (C),

(E) thermische Behandlung des in (D) erhaltenen Diaphragmas bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 390°C.

[0046] Die Herstellung der Diaphragmen kann dabei wie in EP-B 0 196317 beschrieben erfolgen. Als poröse Unterlage kann beispielsweise eine Kathode eingesetzt werden, die die Form eines Gitters hat und mit einem Polyamidnetz bespannt ist.

[0047] Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1:

[0048] 0,9 kg  $ZrO_2$  folgender Teilchengröße:

10% < 0,5  $\mu m$   
50% < 1,2  $\mu m$   
90% < 5,7  $\mu m$

und 1,58 kg Natriumchlorid der Teilchengröße

10% < 5  $\mu m$   
50% < 40  $\mu m$   
90% < 80  $\mu m$

werden in einen 5 l Eirichmischer (Eirich R02) gegeben und 2 min durchmischt. Die Trommel wird dabei mit 84 U/min und der Wirbler mit 450 U/min mitläufig bewegt. Dabei wird eine Froudezahl von etwa 20 erreicht. Über eine Düse werden nun unter fortgesetztem Mischen innerhalb von 3 min 0,66 kg einer ca. 60%igen PTFE-Dispersion zugegeben (Hostafion® TF 5050 von Dyneon) und noch 2 min nachgemischt. Danach wird die Drehzahl der Trommel auf 42 U/min reduziert, der Wirbler läuft weiter bei 450 U/min, und man heizt den Inhalt auf 160°C auf (Dauer ca. 60 min), wobei sich stark verfilzte und verklumpte Faserknäuel bilden. Danach schaltet man die Mischwerkzeuge aus und läßt auf 40°C abkühlen. Bei dieser Temperatur werden Wirbler (450 U/min) und Trommel (42 U/min) wieder eingeschaltet und der Inhalt 2 min lang gemischt, wobei sich die Fasern auf die gewünschte Größe reduzieren. Man erhält frei fließende  $ZrO_2$ -PTFE-Kompositfasern von unregelmäßiger Morphologie.

#### Vergleichsbeispiel V2:

[0049] 0,9 kg  $ZrO_2$  folgender Teilchengröße:

10% < 0,5  $\mu m$   
50% < 1,2  $\mu m$   
90% < 5,7  $\mu m$

und 1,58 kg Natriumchlorid der Teilchengröße

10% < 5  $\mu m$   
50% < 40  $\mu m$   
90% < 80  $\mu m$

werden in einen 5 l Eirichmischer (Eirich R02) gegeben und 2 min durchmischt. Die Trommel wird dabei mit 84 U/min und der Wirbler mit 450 U/min bewegt. Über eine Düse werden nun unter fortgesetztem Mischen innerhalb von 3 min 0,66 kg einer ca. 60%igen PTFE-Dispersion zugegeben (Hostaflon® TF 5050 von Dyneon) und noch 2 min nachgemischt. Danach wird die Drehzahl der Trommel auf 42 U/min reduziert, der Wirbler abgeschaltet und der Inhalt auf 160 °C aufgeheizt (Dauer ca. 90 min), wobei sich stark verfilzte und verklumpte Faserknäuel bilden. Danach schaltet man den Wirbler mit einer Drehzahl von 2500 U/min ein und zerkleinert bei 160°C. Man erhält ein faserähnliches Produkt. Eine Zerkleinerung bei 450 U/min und 160°C gelang nicht. Die aus den Fasern hergestellten Diaphragmen weisen einen viel zu hohen Durchfluß auf (siehe Beispiel).

#### 10 Beispiel 3:

[0050] 0,9 kg ZrO<sub>2</sub> folgender Teilchengröße:

10% < 0,5 µm  
50% < 1,2 µm  
90% < 5,7 µm

und 1,58 kg Natriumchlorid der Teilchengröße < 315 µm

20 20% < 63 µm  
70% < 63-200 µm  
90% < 200 µm

werden in einen 5l Eirichmischer (Eirich R02) gegeben und 2 min durchmischt. Die Trommel wird dabei mit 84 U/min und der Wirbler mit 450 U/min gegenläufig bewegt. Über eine Düse werden nun unter fortgesetztem Mischen innerhalb von 3 min 0,66 kg einer ca. 60%igen PTFE-Dispersion zugegeben (Hostaflon® TF 5050 von Dyneon) und noch 2 min nachgemischt. Danach wird die Drehzahl der Trommel auf 42 U/min reduziert, der Wirbler läuft weiter bei 450 U/min und man heizt den Inhalt auf 130°C auf (Dauer ca. 45 min), wobei sich stark verfilzte und verklumpte Faserknäuel bilden. Danach schaltet man die Mischwerkzeuge aus und läßt auf 20°C abkühlen. Bei dieser Temperatur werden Wirbler (450 U/min) und Trommel (42 U/min) wieder eingeschaltet und der Inhalt 2 min lang gemischt, wobei sich die Fasern auf die gewünschte Größe reduzieren. Man erhält frei fließende ZrO<sub>2</sub>-PTFE-Kompositfasern von unregelmäßiger Morphologie.

#### 35 Beispiel 4

#### Herstellung von Testdiaphragmen und Bestimmung des Durchflusses

##### Herstellung der Maischelösung

40 [0051]

12,5 kg VE-Wasser (vollentsalztes Wasser) + 50 %ige NaOH zur Einstellung eines pH-Wertes von etwa 11 und 26,25g des Dickungsmittels Welan Gum® von Oxytech werden homogenisiert. Dann werden 26,25g Proxel® GXL (Biozid auf Basis von 1,2 Benzisothiazolin-3-on) und 3,1g Siliconentschäumer DC 10010 A hinzugegeben.

##### Herstellung der Fasermasche

50 [0052] Die Fasermasche ist für ein Testdiaphragma der Fläche 75 cm<sup>2</sup> (d= 9,8cm) berechnet.

434g Maischelösung  
62,5g Fasern

55 [0053] Die eingewogenen Komponenten werden 15 min mit einem Magnetrührer bei 900-1000 1/min gerührt.

##### Ablage eines Testdiaphragmas

[0054] In eine kleine Ablageapparatur wird ein original -amerikanisches Kathodengitter mit einem darüber befindli-

chen feimnaschigen Nylonnetz eingespannt. Anschließend wird die homogenisierte Fasermätsche aufgeschüttet und 30 min lang ohne Unterdruck durch das Nylonnetz laufen gelassen. Die Menge durchgelaufener Maischelösung liegt bei 170-210 ml. Anschließend wird die Ablagevorrichtung mittels Membranpumpe mit einem Unterdruck beaufschlagt.

5

Zeit in min	0	1	5	9	17	20	25	30	40-140
Druck in bar	1013	980	940	850	740	630	530	500	500

10

[0055] Nach 55 min wird die überstehende Fasermätsche abdekantiert, danach bleibt das Diaphragma noch für 90 min an der Absaugung. Nach 140 min wird die Pumpe abgestellt und das Diaphragma herausgenommen.

#### Thermische Nachbehandlung

15

[0056]

- Trocknen des abgelegten Diaphragmas 6h bei 95°C
- Aufheizen von 95°C bis 320°C in etwa 1,5h
- 20 - Halten der Temperatur auf 320°C 1,5h
- Aufheizen von 320°C in 1h
- Halten bei 360°C 1,5h
- Abkühlen bei geschlossenem abgeschaltetem Ofen auf Raumtemperatur.

#### 25 Hydrophilierung

[0057] Im Becherglas wird das Diaphragma 12 h lang mit 4 %iger Lösung von Zonyl FSN® (ein Fluortensid von DuPont) behandelt und anschließend 12h bei 70-80°C getrocknet.

#### 30 Durchflußmessung

[0058] Die Versuchsdiaphragmen werden einer Durchflußmessung mit Solelösung (300g/l NaCl), bei Raumtemperatur und konstanter Flüssigkeitssäule von 22 cm unterzogen.

#### 35 Ergebnis der Durchflußmessung

[0059] Angestrebt werden Werte zwischen 5 und 40, bevorzugt zwischen 10 und 30 l/m<sup>2</sup>h

40

Diaphragma aus Fasern von Beispiel	Durchfluß l/m <sup>2</sup> h
1	11
V2	150
3	27

45

#### Beispiel 5a-e (Einfluß der Zeit auf den Filterwiderstand)

50

[0060]

0,9 kg ZrO<sub>2</sub> folgender Teilchengröße  
 10% < 0,5 µm  
 55 50% < 1,2 µm  
 90% < 5,7 µm  
 und 1,58 kg Natriumchlorid der Teilchengröße  
 10% < 5 µm



50% &lt; 40 µm

90% &lt; 80 µm

werden in einem 5 l Eirichmischer (Eirich R02) gegeben und 2 min durchmischt. Die Trommel wurde dabei mit 84 U/min und der Wirbler mit 450 U/min bewegt. Über eine Düse werden nun unter fortgesetztem Mischen innerhalb von 3 min 0,66 kg einer 60 %igen PTFE-Dispersion zugegeben (Hostaflon® TF 5050 von Dyneon) und noch 2 min nachgemischt. Danach schaltet man den Wirbler ab, läßt die Trommel bei 42 U/min rotieren und heizt den Inhalt auf 130°C auf (Dauer ca. 45 min), wobei sich stark verfilzte und verklumpte Faserknäuel bilden und kühlt dann auf ca. 20°C ab. Danach wird der Wirbler eingeschaltet und man läßt diesen 30-90 sec bei 450 U/min rotieren, wobei sich frei fließende unregelmäßig geformte Kompositfasern bilden.

[0061] Je 50 g der auf diese Weise hergestellten Fasern werden in 500 ml Wasser aufgeschlämmt und unter einem Druck von 100 mbar über ein Fritte filtriert, wobei sich Filterkuchen mit einer Stärke von 14 mm ausbilden. Es wird jeweils die Zeit, bis 490 ml Wasser durchgelaufen waren, bestimmt. Dies ist ein Maß für den Filterwiderstand bzw. den Durchflußwiderstand des Filterkuchens. Die Ergebnisse zeigen, daß der Durchflußwiderstand der aus den Fasern erzeugten Filterkuchen von der Zerkleinerungszeit im Mischer abhängt. Je länger zerkleinert wird, desto dichtere Filterkuchen können aus den erzeugten Fasern gewonnen werden.

20

Probe	Zeit Sekunden	Durchlaufzeit sec
A	30	101
B	45	128
C	60	154
D	75	175
E	90	190

25

### 30 Beispiel 6

[0062] Das Verfahren gemäß Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei nach Mischen bei Raumtemperatur für 10 min innerhalb 60 min ohne Einschalten des Wirblers auf eine Temperatur von 92°C aufgeheizt wurde. Sodann wurde der Wirbler mit einer Drehzahl von 450 U/min eingeschaltet und für 10 min unter Aufheizen auf 109°C betrieben. Der Wirbler wird in den nachfolgenden Schritten nicht abgestellt, sondern weiterhin bei einer Drehzahl von 450 U/min betrieben. Nach Erreichen einer Temperatur von 109°C wird auf 40°C abgekühlt und sodann nochmals innerhalb von 15 min auf eine Temperatur von 160°C aufgeheizt. Sodann wird auf eine Temperatur von 62°C abgekühlt und zerkleinert.

[0063] Aus den erhaltenen Fasern können funktionstfähige Diaphragmen erhalten werden. Es ist möglich, Fasern, die durch zu lange Zerkleinerung zu klein geworden sind, durch erneutes Aufheizen wieder aufzuarbeiten. Die Faserbildung setzt bei der Wärmebehandlung wieder ein, so daß verwendbare Fasern erhalten werden können.

### Beispiel 7

[0064] 0,9 kg ZrO<sub>2</sub> der in Beispiel 1 genannten Teilchengröße und 1,58 kg NaCl einer mittleren Teilchengröße (D50) von 13 µm werden in einen Eirichmischer (R02) gegeben und bei einer Wirblerdrehzahl von ca. 1500 Upm gemischt. 660 g einer ca. 60%igen PTFE-Dispersion werden mit 50 ml Wasser verdünnt und über eine Düse und unter fortgesetztem Mischen zu der ZrO<sub>2</sub>/NaCl-Mischung gegeben. Die Mischung wird etwa 5 min weiter gemischt und dabei granuliert. Anschließend wird die Drehzahl des Wirblers auf 450 Upm reduziert. Die Laufrichtung ist gleichläufig. Die Trommel bewegt sich mit 42 Upm. Der Inhalt wird nun auf ca. 160°C aufgeheizt, wobei sich stark verfilzte und verklumpte Faserknäuel bilden. Nach dem Abkühlen des Mischerinhalts auf 50 - 60 °C wird noch 4-5 min bei einer Wirblerdrehzahl von 450 Upm weitergemischt, wobei die Fasern wieder zerkleinert und separiert werden.

[0065] Gemäß Beispiel 4 wird nun eine Fasermasse hergestellt, wozu 1736 g der in Beispiel 4 beschriebenen Lösung und 250 g Fasern eingesetzt werden. In diese Fasersuspension wird eine Apparatur eingetaucht, die mit einem runden Stück Kathodengitter ausgerüstet ist, welches eine Fläche von 78,5 cm<sup>2</sup> hat. Durch Anlegen von Vakuum auf der Rückseite des Kathodengitters werden die dispergierten Fasern solange auf das Gitter aufgesaugt, bis sich keine weiteren Fasern mehr aufsaugen lassen und nach dem Herausnehmen des Diaphragmas aus dem Faserbad das Vakuum mit einem Druck von 50 - 150 mbar bestehen bleibt.

[0066] Nach Trocknung und thermischer Behandlung des Diaphragmas gemäß Beispiel 4 hatte das Diaphragma ein

Gewicht von 35 g. Das entspricht einem Blattgewicht von ca. 4,5 kg/m<sup>2</sup>. Das Diaphragma wurde nun 24h mit einer 4%igen Zonyllösung hydrophiliert. Bei der anschließenden Messung des Durchflusses wurde eine Durchströmgeschwindigkeit von 20 - 25 l/h·m<sup>2</sup> gefunden.

- 5 [0067] Eine Elektrolysezelle für die Chloralkalielektrolyse mit 7 dm<sup>2</sup> Elektrodenfläche wurde unter Einsatz der Fasern aus mehreren gleichen Ansätzen auf analoge Weise mit einem Diaphragma (7 dm<sup>2</sup>) ausgerüstet. Wie oben beschrieben, wurde eine kastenförmige Ablageapparatur mit dem Kathodengitter (7 dm<sup>2</sup>) in ein entsprechend hergestelltes Faserbad (aus 43,4 kg Maischelösung gemäß Beispiel 4 und 6,25 kg Fasern) getaucht und durch Anlegen von Vakuum auf der Rückseite des Kathodengitters das Diaphragma aufgesaugt. Nach Beendigung des Aufsaugvorganges wurde die mit dem Diaphragma beschichtete Kathodenkonstruktion getrocknet und entsprechend Beispiel 4 einer thermischen Behandlung unterzogen. Nach dem Einbrennen (Sintern) und Hydrophilieren des Diaphragmas wurde die Elektrolysezelle zusammengebaut und 5 Wochen mit folgenden Werten betrieben:
- 10

Sole-Zulauf:

15 [0068]

Konzentration: ca. 300 g/l NaCl  
Menge: 2,2 l/h  
Temperatur: 80°C  
20 Head: 250 - 350 mm

gewonnene Zellaue:

[0069]

25

Konzentration: 120 g/l  
Durchflußgeschwindigkeit: 1,8 - 2,0 l/h  
Chloratkonzentration: 30 - 50 ppm

30 erzeugtes Chlor:

[0070]

>97 Vol. %  
35 Wasserstoff: < 0,7 %  
Sauerstoff: < 2,2 %  
Stickstoff: < 0,1 %  
Zellspannung: 3,25 - 3,35 V  
Stromdichte: 2,2 - 2,3 kA/m<sup>2</sup>  
40

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Kompositfasern durch

- 45 (a) Vermischen einer PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion oder eines PTFE- der PTFE-Copolymer-Pulvers mit einem feinteiligen anorganischen Material und einem faserbildenden Material,  
(b) Erhitzen des erhaltenen Gemisches unter Scherung auf eine Temperatur, bei der das PTFE oder PTFE-Copolymer unter Scherung fließfähig ist, aber keine Zersetzung zeigt, unter Entfernung des Dispergiermittels, sofern eine PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion eingesetzt wird,  
50 (c) Abkühlen des Gemisches auf eine Temperatur unterhalb von 70°C,  
(d) Scheren des Gemisches unter Mischen bei einer Temperatur unterhalb von 70°C zur Bildung der Kompositfasern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als faserbildendes Material ein Alkali- oder Erdalkalisalz eingesetzt wird.  
55

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet daß, als feinteiliges anorganisches Material ZrO<sub>2</sub> eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von PTFE oder PTFE-Copolymer zu feinteiligem Material 0,2 bis 0,6 beträgt.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (d) in Mischern bei einer Froude-Zahl von mehr als 1 durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schritte (a) bis (d) in einer Apparatur durchgeführt werden.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Schritt (b) bei vermindertem Druck durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt (b) auf eine Temperatur oberhalb von 70°C erhitzt wird.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung von Kompositfasern durch
  - (a) Vermischen einer PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion oder eines PTFE- oder PTFE-Copolymer-Pulvers mit einem feinteiligen anorganischen Material und einem faserbildenden Material,
  - 20 (b) Erhitzen des erhaltenen Gemisches unter Scherung auf eine Temperatur, bei der das PTFE oder PTFE-Copolymer unter Scherung fließfähig ist, aber keine Zersetzung zeigt, unter Entfernung des Dispergiermittels, sofern eine PTFE- oder PTFE-Copolymer-Dispersion eingesetzt wird,
  - (d) Scheren des Gemisches unter Mischen in einem Mischer mit einer Froude-Zahl von mehr als 1 zur Bildung der Kompositfasern.
- 25 10. Verwendung von Mischern mit einer Froude-Zahl von mehr als 1 bei der Herstellung von Kompositfasern aus PTFE oder einem PTFE-Copolymer, einem feinteiligen anorganischen Material und einem faserbildenden Material.
11. Kompositfasern, herstellbar durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 30 12. Verfahren Zur Herstellung von Diaphragmen durch
  - (A) Herstellen von Kompositfasern gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
  - 35 (B) Eintragen der Kompositfasern in eine Lösung, die Wasser und ein Dickungsmittel zur Erhöhung des Viskosität enthält,
  - (C) Absaugen des Gemisches aus (B) über eine poröse Unterlage unter Ablagerung der Kompositfasern auf der porösen Unterlage,
  - 40 (D) Trocknen der beschichteten porösen Unterlage aus (C),
  - (E) thermische Behandlung des in (D) erhaltenen Diaphragmas bei einer Temperatur im Bereich von 90 bis 390°C.
- 45

50

55